

高温電解セルスタック・電解装置の開発

(水素発生極の共電解シミュレーション検討)

郭 玉婷, 谷内 太陽, 岸本 将史, 岩井 裕

京都大学

固体酸化物形電解セル (SOEC) を用いた水蒸気・二酸化炭素 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) 共電解が注目されている。 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解の電解効率向上のためには分子レベルでの現象理解が重要であるが、高温条件下の実験による分析は困難である。そこで本研究では、SOEC のカソード材料として広く用いられる Ni-YSZ 混合多孔質と $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ガスの間に生じる相互作用を分子動力学により再現し、ガス分子の物理吸着・拡散現象について解析した。

1 緒言

近年、固体酸化物形電解セル (Solid Oxide Electrolysis Cell : SOEC) を利用したエネルギーキャリア生成手法が注目されている。SOEC は高温 (600~850°C) で作動し、発電効率が高い一方、水蒸気と二酸化炭素を同時に電解すること ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解) が可能である。 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解では、水素と一酸化炭素を含む合成ガスが生成し、この合成ガスを起点としてメタンなどの有用な炭化水素化合物を合成することができる。

$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解において、水蒸気や二酸化炭素の電解反応は SOEC の多孔質カソード内部で生じる。水蒸気や二酸化炭素がカソード表面へ吸着したのち、表面拡散によって、気相、電子伝導体、イオン伝導体の界面である三相界面 (Triple-Phase Boundary : TPB) に到達する。したがって、TPB 近傍での吸着や表面拡散といった素過程を調べることも重要である。SOEC カソード材料として、ニッケル (Ni) とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の混合多孔質 (Ni-YSZ) が広く用いられる。本研究では、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解時の Ni-YSZ 表面におけるガス吸着・表面拡散現象を明らかにすることを目的とした MD シミュレーションを行った。

2 計算手法

H_2O 分子には TIP4P/2005 モデル[1]を、 CO_2 分子には TraPPE モデル[2]を用いた。また、Ni には Morse ポテンシャル[3]を、YSZ には Coulomb-Buckingham ポテンシャル[4]を用いた。

固体-気体界面系を図1のように構築した。その後、NVT アンサンブル下で 1 ns 間の計算を行い、吸着平衡を達成した。吸着平衡を達成した系について、さらに NVT アンサンブル下で 1 ns 間の計算を行い、この間のデータを用いて解析を行った。すべての計算条件において、時間ステップは 1 fs、温度は 1000 K とした。また Buckingham ポテンシャルのカットオフ距離は 10 Å、LJ ポテンシャルおよび短距離 Coulomb 力のカットオフ距離は 15 Å とし、PPPM 法により長距離 Coulomb 力の計算を行った。さらに、計算領域には xyz 方向の周期境界条件を課している。

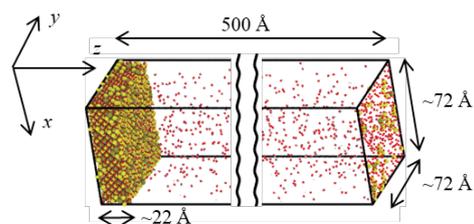


Fig. 1. Schematic picture of simulation system.

3 結果

3.1 吸着量解析

H₂O/CO₂ガスのNiまたはYSZ表面への吸着を調べるため、約1 atmの気相圧力、H₂O:CO₂≒1:1の組成での、z方向のガス質量密度分布を計算した。結果を図2に示す。図より、Ni表面へはH₂O/CO₂ともに吸着がほとんど生じない一方で、YSZ表面へH₂Oの強い吸着が生じ、CO₂の吸着がほとんど生じないことがわかる。これは、YSZとH₂Oの間に生じる強いクーロン力によるものと予想される。また、YSZ表面についてH₂Oのピークが2つ見られた。左からYSZ内部へ侵入したH₂O分子、YSZ最表面へ吸着したH₂O分子を表している。

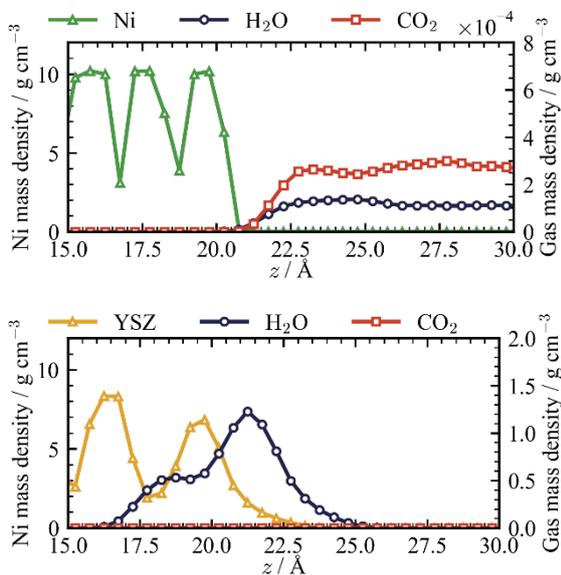


Fig. 2. Mass distribution of H₂O/CO₂ in z direction.

さらに、気相圧力約1~10 atmの範囲でH₂Oのみの組成でシミュレーションを行った(各条件3回ずつ)。H₂Oの質量密度分布における第一ピークに対応するH₂O分子の侵入量と、第二ピークに対応する最表面への吸着量の圧力依存を図3に示す。y軸に関して、左側が単位面積(1 cm²)当たりのH₂O分子の質量をとっており、右側に単位面積(1 Å²)当たりのH₂O分子の個数に換算した値を示している。図3から1~10 atmにおいて、YSZ内部への侵入量よりもYSZ最表面への吸着量の方が多く、圧力増加に伴う侵入量の増加は吸着量の増加よりも大きいことがわかる。よって、YSZ最表面への吸着が先に飽和し、その後YSZ内部への侵入が進むこ

とが示唆された。

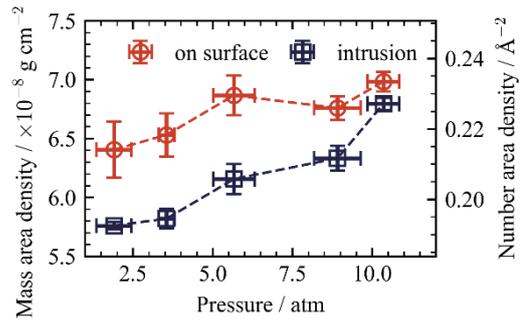


Fig. 3. Pressure dependence on mass/number area density of H₂O on the YSZ surface.

3.2 表面拡散解析

YSZ内部へ侵入したH₂O分子とYSZ最表面へ吸着したH₂O分子の拡散係数の圧力依存を図4に示す。1~10 atmにおいて、酸化物イオン拡散、YSZ内部へ侵入したH₂O拡散、YSZ表面へ吸着したH₂O拡散の順に拡散が速いことがわかる。また、YSZ内部へ侵入したH₂O分子の拡散係数はほぼ一定である一方、YSZ最表面へ吸着したH₂O分子の拡散係数は、一度極小値をとり再び増加する傾向がある。

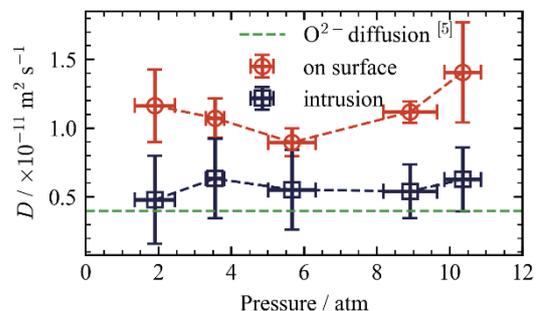


Fig. 4. Pressure dependence on diffusion coefficients of H₂O on the YSZ surface.

4 結言

Ni/YSZ表面へのH₂O/CO₂競争吸着と表面拡散を分子動力学により解析した。その結果、YSZ表面へのH₂O吸着が主に生じることがわかった。また、1~10 atmにおいて、酸化物イオン拡散、YSZ内部へ侵入したH₂O拡散、YSZ表面へ吸着したH₂O拡散の順に拡散が速いことがわかった。

5 参考文献

- [1] Abascal, J. L., et al., *J. Chem. Phys.*, 123(23). 2005.
- [2] Potoff, J. J., et al., *AIChEJ.*, 47(7). 2001.
- [3] Xu, J., et al., *J. Mater. Chem. A.*, 3(43). 2015.
- [4] Brinkman, H. W., et al., *Chem. Phys. Lett.*, 247(4-6). 1995.
- [5] Kilo, M., et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(11). 2003.